



TRABAJO FINAL DE MÁSTER



ESCOLA
POLITÈCNICA SUPERIOR
UNIVERSITAT DE LLEIDA
INSPIRING THE FUTURE

Estudiante: Juan Miguel Escoto Martínez

Titulación: Màster en Enginyeria del Cuir

Título del Trabajo final de Máster: Curtido con extracto de acacia para valorar propiedades físicas del cuero para calzado

Director/a: Felip Combalia Cendra

Director/a: Walter Ronald Valeriano Acevey

Presentación

Mes: Juny

Año: 2019

Resumen

El presente proyecto surge por la propuesta de conocer las propiedades físicas y atributos propios que proporciona el extracto de acacia en el curtido así como las variables descritas (Tensión, elongación y ruptura de flor) para aplicaciones de empeine, se establecieron los objetivos con los que se manejó y se determinó por un diseño de experimentos para este proyecto, así como los resultados obtenidos en pruebas objetivas (pruebas físicas) y pruebas subjetivas (atributos del cuero para calzado) concluyendo con 2 pruebas positivas.

Abstract

The present project arises from our interest to identify the physical properties and its own attributes of the Wattle Extract in the tanning process. Also, to verify the variables (tensile, Tear and grain break) in the application of shoe uppers. The objectives were established and were determined by design of experiments for this project, as well as to obtain results in objective tests (physical tests) and subjective tests (leather attributes for shoes), concluding with a pair of positive tests.

Índice

Resumen	I
Abstract	II
Glosario.....	V
Introducción.....	1
1.1. Antecedentes	2
1.2. Objetivo	2
1.3. Abasto	2
Capítol 1. Fundamento Teórico	3
1.1. Principios básicos de la curtición	3
1.2. Procesos en la curtición vegetal para empeine	4
1.3. Taninos.....	6
1.4. Introducción al diseño de experimentos.....	7
Capítol 2. Diseño de experimentos.....	10
Capítol 3. Proceso de Desarrollos	14
Capítol 4. Análisis de ensayos físicos	21
4.1. Toma de muestras	21
4.2. Resultados de pruebas físicas	22
4.2.1. Prueba Física de Tensión	22
4.2.2. Prueba Física de Desgarre.....	24
4.2.3. Prueba Física de Ruptura de flor	26
Capítol 5. Análisis de resultados en pruebas subjetivas.....	28
Capítol 6. Análisis de varianza	30
6.1. Análisis de varianza para la tensión	31
6.2. Análisis de varianza para el Desgarro	33
6.3. Análisis de varianza para Ruptura de Flor	35

Conclusiones	37
Agradecimientos	38
Bibliografía	39
Anexos	40
Annex 1. Hoja técnica de fenólico	41
Annex 2. Hoja técnica de tanino de acacia	42
Annex 3. Hoja técnica de ácido fórmico.....	43
Annex 4. Tabla de resultados de temperatura de contracción en los desarrollos	44

Glosario

- **Acacia:** acacia negra o *Acacia mearnsii* es un género de árboles leguminosos nativos de Australia, Sudamérica y Sudáfrica.
- **Análisis de varianza:** Procedimiento que permite descomponer la variabilidad de un experimento en variables independientes que puedan asignarse a causas distintas. El análisis de la varianza permite determinar si la media de la variable respuesta varía en diferentes niveles de cada factor experimental.
- **Condensado:** Reacción en la que dos moléculas orgánicas se combinan formando una nueva, generalmente eliminando una molécula sencilla como agua.
- **Diseño de experimentos:** Es una metodología basada en herramientas matemáticas y estadísticas.
- **Ensayo de Desgarro:** Se utiliza para evaluar la capacidad del cuero para aguantar las tensiones multidireccional a que se encuentra sometido en sus usos prácticos.
- **Ensayo de Resistencia a la Ruptura de Flor:** En el montado del calzado la piel destinada al empeine experimenta una brusca deformación que le lleva de la forma plana a la espacial. Esta transformación produce una fuerte tensión en la capa flor puesto que la superficie debe alargarse más que el resto de la piel para adaptarse a la forma espacial.
- **Ensayo de Tensión:** Tiene como consecuencia la inmediata deformación de la probeta, la cual se alarga continuamente en la dirección en la que se ejerce la fuerza hasta que se produce su rotura.
- **Hidrolizable:** Se aplica a la sustancia que se puede someter a hidrólisis.
- **Hidrotermal:** Proceso en que interviene el agua a temperatura superior a la normal y gran cantidad de sales en disolución, se considera hidrotermal el proceso en el que el agua supera los 90°C.
- **pH:** Variable que se emplea para caracterizar el grado de acidez de una solución: es el logaritmo decimal del inverso de la actividad del ion hidrogeno.
- **Raspa:** Subproducto del proceso de rebajado.
- **Rendido:** Proceso en el cual se hidroliza las proteínas atacadas en el calero mediante enzimas proteolíticas.
- **Tanino:** Mezcla de gran complejidad por polifenoles de alto peso molecular.

Introducción

El presente trabajo parte de proponer un proceso con curtición vegetal específicamente con extracto de acacia donde se estudien las propiedades físicas básicas para un cuero de empeine para calzado así como los atributos intrínsecos necesarios para ser utilizado y que resulte agradable a la vista y al tacto, todo esto es resultante de los procesos elegidos para el tratamiento de este tipo de flujo de proceso.

Para el desarrollo de las pruebas consiste en un diseño de experimentos factorial 2^3 con 3 puntos al centro, por consecuencia un total de 11 pruebas, tomando como factores para el diseño de experimentos 1.- pH de Piquel, 2.- % de sintético de sustitución, 3.- % tanino de acacia y las variables de respuesta 1.- Tensión, 2.- Desgarre y 3.- Ruptura de flor.

Por lo tanto con este trabajo terminal se pretende desarrollar un proceso con extracto de acacia que arroje datos referentes a las propiedades físicas para calzado y valorar si es viable para este tipo de producto, además de aportar un proceso amigable con el medio ambiente comparado con procesos convencionales.

El proyecto está estructurado en la siguiente metodología:

- Búsqueda del estado del arte y su análisis. Marco teórico
- Determinar el proceso de curtido vegetal y acabado húmedo.
- Definir factores y variables de respuesta en base al proceso de curtido determinado.
- Determinar el diseño de experimentos adecuado de acuerdo a los factores y a la variable de respuesta.
- Realizar las pruebas del diseño de experimentos.
- Toma de muestras y análisis de ensayos físicos.
- Realizar análisis de resultados de ensayos físicos y pruebas subjetivas
- Conclusiones.

1.1. Antecedentes

Actualmente el mercado del cuero curtido con vegetales se limita a ser utilizado en los productos gruesos y rígidos como la suela y vaqueta, etc. por lo que no se cuenta con información de las propiedades físicas (ruptura de flor, tensión y desgarre) del cuero para calzado obtenido con proceso de curtido con extracto de acacia, y ver si es viable de ser utilizado para aplicaciones del sector calzado correspondientes al empeine.

El extracto de acacia es uno de esos materiales curtientes vegetales de la variedad de condensados de taninos. El proceso de curtido vegetal ha cambiado a lo largo de un periodo de tiempo que tardó más de 45 días en completarse por lo que en nuestros tiempos contemporáneos hemos acortado el tiempo de esta curtición siendo la optimización de los procesos la base para ser más rentables.

La estabilidad hidrotermal de la piel curtida con tanino hidrolizable alcanza 75°C con una oferta del 40 % y se ha estudiado en comparativa con el mismo porcentaje de tanino siendo el cambio por tanino condensado alcanzó una estabilidad hidrotermal de 84°C por lo tanto el extracto de acacia será una buena opción por su naturaleza de condensado y obtener una estabilidad hidrotermal más alta.

1.2. Objetivo

Desarrollar el proceso de curtido para calzado con extracto de acacia, determinar propiedades físicas del cuero (ruptura de flor, tensión y desgarre), así como atributos propios del cuero para calzado (firmeza de flor, uniformidad de color, plenitud, grado de suavidad y tacto) y valorar si es viable para este tipo de producto.

1.3. Abasto

El proyecto se inicia para conocer las propiedades físicas que imparte el tanino de acacia desarrollado por un diseño de experimentos y finalizando con la conclusión de las mejores pruebas.

Capítol 1. Fundamento Teórico

1.1. Principios básicos de la curtición

Para que una piel animal se transforme en cuero deberán de pasar procesos físicos, químicos y mecánicos así dejando un producto que pueda ser manufacturado en calzado, suela, cinturones, etc. para un uso determinado en la vida cotidiana, lo cual implica una serie de procesos y operaciones para que dentro de este flujo ocurra la transformación de piel a cuero.

La piel vacuna recién desollada presenta una composición aproximada de 64% de Agua, 33% de proteína, 2 % de grasas, 0.5% de sustancias minerales y 0.5% de otros. El 95% de la proteína corresponde al colágeno que es la proteína que le interesa al curtidor, existiendo otras proteínas como la queratina, elastina, albuminas y globulinas siendo eliminadas durante los procesos primeros procesos de la curtición (Morera, 2000).

La piel es la materia prima del curtidor teniendo principalmente 3 capas: Epidermis, Dermis y Tejido subcutáneo siendo la más importante la dermis ya que es donde se encuentra las fibras de colágeno aunque también se encuentran fibras elásticas, reticulina, vasos sanguíneos, nervios, células grasas y tejido muscular. En los procesos se eliminan las otras 2 capas (Morera, 2000).

La primera etapa corresponde a la ribera debido al uso abundante de agua, ya que con el agua se efectúan las reacciones químicas dentro y fuera de la piel, Teniendo como principal función limpiar y eliminar las proteínas que no le sirven al curtidor para su producto final. La segunda etapa corresponde a la curtición que es donde los enlaces o coordinaciones de los productos curtientes con el colágeno siendo el acondicionamiento y el tratamiento de la piel que comporta su estabilización.

La tercera etapa corresponde al acabado en húmedo que es donde se le proporcionarán cualidades de tacto, suavidad, plenitud, aspecto de flor y en general todas las propiedades físicas medibles del cuero, a través de diferentes sustancias o productos químicos. Por último El acabado del cuero es un conjunto de operaciones basadas en el tratamiento superficial que se realizan con el objetivo de incrementar las propiedades del cuero en crust y el aspecto final de la piel así como aumenta las resistencias y solidez.

1.2. Procesos en la curtición vegetal para empeine

La piel en bruto puede tener diferentes tipos de conservación, cuando llegan a las tenerías el primer proceso es el remojo con el objetivo de rehidratar la piel y eliminar las suciedades que acompañan a la piel. Después de remojar las pieles se continúa con el pelambre y calero en el cual se depilan las pieles por medio de una hidrólisis química que hace que se desprenda el pelo y se descomponga así mismo un hinchamiento de la piel para un aflojamiento fibrilar. Posteriormente se efectúa el descarnado que es el primer proceso mecánico donde se elimina el tejido subcutáneo. El último proceso de la etapa de ribera es el divido que es el segundo proceso mecánico y el cual se basa en seccionar la piel en flor y carnaza (Soler, 2000).

Después de la etapa de ribera se continúa con la etapa de curtido donde el primer proceso es el desencalado y rendido teniendo como objetivo eliminar los productos utilizados durante el pelambre y calero por lo que la piel sufrirá un deshinchamiento y con las enzimas en el rendido un aflojamiento y ligera peptización del colágeno. Posteriormente se realiza el piquel o acondicionamiento siendo la preparación para la curtición. Se puede curtir de diferentes maneras siendo la más convencional la mineral con cromo, aunque la curtición al vegetal se efectúa con extractos vegetales siendo los taninos los que cumplen con la estabilización de la proteína y una vez de hacer la difusión y penetración se procede a la fijación de estos taninos por medio de un ácido débil (Soler, 2000).

Posterior a la curtición se lleva a cabo un reposo para la mejor fijación de los taninos y cumplido con esto, se procede a la tercera operación mecánica de escurrir el cuero que tiene la finalidad de dejar a una humedad (60 % aproximadamente) la cual sea adecuada para realizar la siguiente operación mecánica de rebajado del cuero que tiene el objetivo de establecer el espesor final con el cual será entregado al cliente (Morera, 2000).

Las operaciones de acabado en húmedo para el vegetal generalmente están exentas de una neutralización, siendo una recurtición muy variada dependiendo de las cualidades de tacto, suavidad, plenitud, aspecto de flor y firmeza de flor. La tintura será más complicada por la baja afinidad de los colorantes convencionales (ácidos) a las curticiones vegetales. EL último proceso de la fase húmeda será el engrase que tiene como objetivo evitar que cuando se seque el cuero quede duro y con el engrase también aumentar propiedades físicas.

Las actividades mecánicas después del acabado húmedo serán variadas dependiendo del acabado en orden y cantidad, sin embargo para el proceso de curtición vegetal para cuero de empeine pueden establecerse el reposo con la finalidad de terminar el fijado principalmente de los aceites utilizados en el engrase, posteriormente un escurrido-desvenado donde será expulsada un excedente de agua y dejar un cuero sin arrugas y plano, Después se procederá al secado aéreo donde se cuelgan y se secan por efecto del aire libre, evaporando el agua que contienen los cueros hasta tener una humedad de 14-18%. Por último se someterá a ablandado para dar flexibilidad.

El acabado anilina se efectúa para cueros de alta calidad y buena valor ya que deben de contener un número muy reducido de defectos ya que el poder cubriente será nulo o muy poco. La piel se cubrirá con un film muy sutil y flexible (Bacardit y Olle, 2000).

1.3. Taninos

Los extractos vegetales son productos naturales compuestos principalmente de taninos, no taninos e insolubles siendo los más importantes los taninos ya que son los curten la piel y son mezclas de gran complejidad formada por polifenoles de alto peso molecular con un número suficiente de grupos –OH ya que estos son los que establecen os puentes de hidrogeno con el colágeno (Morera, 2000).

Los taninos se clasifican acorde a su estructura química y comportamiento de los grupos siendo los pirogálicos o hidrolizables y los catequínicos o condensados. Los taninos hidrolizables se caracterizan por que se hidrolizan en medio ácido y en ebullición forman productos solubles en agua. Los taninos condensados en las mismas condiciones del hidrolizable sufren precipitados.

Los taninos hidrolizables o pirogálicos están compuestos por moléculas de ésteres grandes, en el núcleo central de las moléculas de azúcar se unen por sus grupos –OH a los grupos –COOH de los ácidos fenol-carboxílicos siendo de esta naturaleza el castaño y tara (Morera, 2000).

Los taninos condensados o catequínicos una hipótesis tiene que la materia prima en su formación a la catequina suponiendo que por la condensación de esta se forman los taninos siendo un peso aproximado del monómero es de 250 y estos pueden tener desde 2 hasta 12 monómeros polimerizados siendo de esta naturaleza los extractos de mimosa, acacia y quebracho (Morera, 2000).

Los extractos de acacia y mimosa tienden a tener muy buena penetración en la piel ya que se considera poco astringente y proporciona cueros con colores claros beige-amarillento. Tienen la peculiaridad que oxidan a la luz dando tonos violetas.

1.4. Introducció al disseny de experiments

El experimentar tiene como objetivo extraer toda la informaci3n con calidad, para con esto desarrollar nuevos productos, procesos o mejorar un sistema, con esto poder tomar decisiones sobre la optimizaci3n y mejorar calidades.

El disseny de experiments tiene como objetivo tener la m3xima cantidad de informaci3n imparcial tomando en cuenta los factores que intervienen en un proceso con la m3nima cantidad de pruebas y a los menores costos posibles. Ya que generalmente es cara tanto por la inversi3n en tiempo y dinero (Bacardit y Olle, 2000).

EL disseny experimental es una metodolog3a que tiene fundamentos y est3 basada en herramientas matem3ticas y estad3sticas para elegir3 la que nos arroje datos e informaci3n buscando el m3nimo costo de tiempo y dinero, as3 como garantizar la fiabilidad en las conclusiones que se obtengan.

Dentro de los dissenys de experiments en estad3stica existen las variables que son cosas que medimos, controlamos o manipulamos en nuestra investigaci3n como puede ser el tiempo, los productos, las temperaturas, los pH, etc. Dentro de las variables est3n las dependientes o tambi3n llamadas respuestas siendo las que su valor depende de los valores de una o m3s variables independientes por lo tanto ser3an los resultados num3ricos de un ensayo. Tambi3n encontramos las segundas que son las independientes o factores, estas son las variables controladas del proceso que pueden ser manipuladas dentro de los procesos para modificar a voluntad de un ensayo a otro (Bacardit y Olle, 2000).

Los estadísticos se pueden calcular como un conjunto de valores siendo 1.- de centralización 2.- media 3.- mediana. Los de dispersión siendo la desviación, la varianza y los rangos.

El análisis de varianza también conocida como anova teniendo como finalidad encontrar diferencias significativas entre medias permitiendo la cuantificación de los factores de principalmente 2 formas, hallando la viabilidad total en la experimentación en correlación con cada factor y expresándose en porcentaje, en la segunda hallando la probabilidad de cada factor de tener un efecto real (Bacardit y Olle, 2000).

Existen diferentes variantes de aplicación de los diseños de experimentos, contemplando el método tradicional de experimentación el cual consiste en variar una factor a la vez es decir que todos los factores se mantienen constantes excepto el que se está estudiando, con esto la variación de la respuesta se puede atribuir a la variación del factor y por lo tanto revela el efecto de ese factor (Bacardit y Olle, 2000).

El diseño con un factor completamente aleatorizado es el estudio de la influencia que tiene un sólo factor que puede tener sobre el resultado de la experiencia consistente en determinar el valor de una misma respuesta. Los diseños multifactoriales se utilizan principalmente para reducir el error residual por medio de eliminar la variabilidad de las variables de ruido conocidas y controladas (Bacardit y Olle, 2000).

Los diseños factoriales completo 2^K es una estrategia opima cuando el objetivo es medir como influye K (factores) dentro de un proceso y también obtener información si existe una interacción entre los factores, estos experimentos están diseñados de tal manera que se varían simultáneamente los factores para evitar que se cambien siempre en la misma dirección. Los diseños factoriales fraccionados son similares a los factoriales solo que son más útiles para estudios preliminares con muchos factores para saber identificar los más importantes y sus interacciones, siendo que estos solo se utilizan la mitad, cuarta parte o quizás algo de menor fracción en las combinaciones de los tratamientos por lo que quizás conducen una parte limitada de información (Bacardit y Olle, 2000).

Los diseños factoriales pueden ser de las mejores opciones para los estudios como este trabajo ya que la intención es ver la influencia de los factores dentro del proceso y descubrir la interacción entre ellos y con esto tenemos un número mínimo de experimentos y por lo tanto menos inversión y con la menor incertidumbre.

Capítol 2. Diseño de experimentos

Para el diseño de experimentos se tomaron los siguientes factores así como sus niveles bajo, alto y por último la unidad con la que se aplicaran en el proceso.

FACTORES	NIVEL BAJO	NIVEL ALTO	UNIDAD
pH DE PIQUEL	4.2	4.7	-
SINTÉTICO DE SUSTITUCIÓN	2	6	%
TANINO DE ACACIA	15	25	%

Tabla 1. Factores para el diseño de experimentos.

Los procesos a los que serán aplicados los factores se encuentran principalmente en el curtido dado que es la etapa en donde debe de interferir las propiedades de difusión, penetración y fijación de los taninos estando muy correlacionados con estos afectos. No olvidaremos que también será muy importante el acabado en húmedo por lo que nos enfocaremos al curtido en este proyecto.

El pH del piquel se cree que puede ser determinante ya que la penetración y difusión del tanino puede estar influenciada por el grado de acides en el atravesado del cuero, siendo que el pH de 4.2 sea el más bajo y el 4.7 como más alto. El pH por debajo de 3 tiene como inconveniente que puede quedar un residual de acides y con esto afectar a la prueba de desgarre y por el contrario a pH superiores de 5 existe riesgo de oxidación o buena penetración pero poca fijación. Para tener un buen fijado de tanino posterior a la difusión y penetración se debe de considerar un pH de 3.5. Por lo que los valores seleccionados son intermedios y ligeros superiores para que tenga una excelente penetración y posterior fijación, garantizando un eficiente proceso de acondicionado o pH de piquel adecuado para este proceso de empeine.

Para el sintético de sustitución puede tener influencia ya que al ser un fenólico (Dihidroxidifenil Sulfona, Anexo 1), puede tener una carácter de pre-curtir el cuero en la parte superficial y al igual que el pH ser una variable para la difusión y penetración del tanino vegetal. También se manejan un 2% para en nivel bajo ya que en la ficha técnica sugiere este porcentaje como mínimo y el 6% como nivel alto. Se recomienda hacer un precurtido ya que con esto se baja la afinidad de la superficie del cuero ya que se realiza un bloqueo de grupos básicos de las cadenas laterales y grupos peptídicos reduciendo la fijación de los taninos para facilitar la penetración del curtiente vegetal y así conseguir una mejor penetración. La recomendación del Sintético es del mínimo de 2% y la superior de 4% en su ficha técnica pero para este proyecto se aumentó hasta el 6 % ya que por las características más acidas de este tipo de material será más factible una comparación a un porcentaje mayor que el recomendado, por lo que será una curtición en tambor también por este motivo necesita más precurtición, he imparta un color más claro y limpio.

El tanino de Acacia (Anexo 2 ficha técnica) con el nivel más bajo de 15% de aplicación en porcentaje del peso total de la carga ya que con este se alcanza la penetración en todo el cuero, también se toma este valor para no tener demasiado tanino en el cuero que pueda afectar a propiedades como Ruptura de flor y el cuero quede armado por un exceso de vegetal fijado, así mismo se utiliza el 25% de aplicación en base el peso total de la carga, como nivel máximo para tener un punto de comparativa entre el 10% de uso y no se vean afectas las propiedades como en el caso del nivel bajo.

El tanino de acacia corresponde a la clasificación de los catequínicos o condensados, siendo menos astringentes que los pirogálicos y por lo tanto mejor penetración y dispersión en el cuero, con una concentración de taninos de 72.5%, no taninos de 26.5% y 1% de insolubles, esto hablando de las concentraciones propias del material curtiente a usar en este proyecto.

En este caso de estudio no utilizaremos los grados baume para la concentración del tanino en le proceso ya que será una curtición rápida en tambor y no en pilas que es donde generalmente se utilizan las concentraciones de las tinas de curtido.

Las variables de respuesta para el diseño de experimentos son la tensión, desgarre y ruptura de flor así como las unidades en las que medirán para los resultados finales en las pruebas de laboratorio.

VARIABLE DE RESPUESTA	PARÁMETRO	UNIDADES
TENSIÓN		N
DESGARRE		N
RUPTURA DE FLOR		mm

Tabla 2. Variables de respuesta para el diseño de experimentos.

La tensión es una variable de respuesta interesante ya que nos demuestra la capacidad del cuero a la deformación por medio de un alargamiento continuo en dirección que se ejerce la fuerza hasta que se produce su rotura. La curtición al vegetal por el conglomerado de taninos pueda que tenga una mejora por el acoplamiento entre las fibras dado por el efecto del tanino. La norma IUP 6 aplica a esta prueba.

El desgarre o desgarró es una prueba que se utiliza para evaluar la capacidad del cuero para aguantar tensiones multidireccionales a que se encuentran sometidos en su uso práctico, en este caso como el proyecto es para calzado se entiende que debe soportar los cosidos y orificios a los que será expuesto. Por naturaleza el vegetal será rígido pudiendo esta característica ayudar a que el cuero tenga una mejor capacidad para soportar estas tensiones multidireccionales. Siendo la norma IUP 8 aplicada a esta prueba.

La ruptura de flor no es menos importante que las anteriores ya que por características naturales de la curtición al vegetal la resequedad juega un papel para que esta prueba se torne de las más difíciles de cumplir y es de considerar ya que en el montado del calzado, el cuero para empeine frontal sufrirá una brusca deformación que le lleve de la forma plana a la forma espacial, este proceso produce una alta tensión en la capa flor ya que deberá alargarse y tomar la forma espacial de la horma y si la flor no es lo suficientemente elástica o lubricada para tomar la nueva forma esta se quiebra y agrietará. La norma IUP 9 aplica a esta prueba

El diseño de experimentos factorial 2^K fue elegido debido a que el proyecto presenta 3 factores que principalmente estudiaremos en el proceso y así mismo haremos el estudio de varianza para analizar la interacción existente entre los factores y por lo tanto no tengamos experimentos redundantes, con esto obtener la información con el número mínimo de experimentos al menor coste y con una menor incertidumbre, agregando 3 ensayos al centro para una mejor compilación de información. Otros tipos de diseños se enfocan en un solo factor obteniendo menos información y sin interacción con los otros posibles factores que afecten al proceso.

El diseño de experimentos se realizó con el software Statgraphics siendo un diseño de experimentos factorial 2^3 con 3 puntos al centro por consecuencia un total de 11 pruebas, que a continuación se muestran:

	BLOQUE	pH	Sintético	Tanino Acacia	Tensión	Desgarre	Ruptura de Flor
					N	N	mm
1	1	4.2	6.0	25.0			
2	1	4.7	2.0	25.0			
3	1	4.2	2.0	15.0			
4	1	4.45	4.0	20.0			
5	1	4.45	4.0	20.0			
6	1	4.2	6.0	15.0			
7	1	4.2	2.0	25.0			
8	1	4.45	4.0	20.0			
9	1	4.7	6.0	15.0			
10	1	4.7	2.0	15.0			
11	1	4.7	6.0	25.0			


Tabla 3. Diseño de experimentos factorial.

En el diseño de experimentos observamos que el software realizó un análisis donde tengamos los factores de niveles bajos interactuando con las medias promedio así como la interacción/sinergia entre las altas y viceversa con esto se obtendrá un amplio espectro de interacción y los resultados entre los factores, posteriormente ya con un estudio de análisis de varianza nos pueda sugerir las mejores interacciones entre los diferentes niveles de uso y lograr considerar un punto óptimo de uso en los factores para alcanzar los niveles máximos en las variables de respuesta.

Capítol 3. Proceso de Desarrollos

Para empezar las pruebas se comenzó con materia prima del mismo origen novillo mediano nacional (Mexicano del norte del país) con conservación de salado, un peso promedio de 26-28 kilos y procesos convencionales de ribera, siendo piel dividida en tripa con calibre 28 – 30 mm.

Posteriormente se trató con la siguiente formulación, siendo las variables de respuesta dentro de la formulación las modificaciones acorde a lo buscado:

<div> CIATEC</div> <div>FORMULA</div>								
Artículo	Desarrollo Vegetal MEM			Proceso	Curtido Vegetal			
Fecha	2018			MP	Piel de res en tripa dividida 2.8 -3.0			
Hoja	1			Peso (g):	0			
Proceso	Cantidad Gramos	%	Producto	°c	Tiempo	pH		Observaciones
						Baño	Cuero	
Lavado	0	300.0	Agua	TA				
					10			
Drenar								
Lavado	0	200.0	Agua					
	0	0.3	Sulfato de amonio					
	0	0.1	Desengrasante		45			
Control: pH = corte con fenoltaleína=								
Drenar								
Desencalado	0	50.0	Agua	TA				
	0	2.0	Sulfato de amonio					
	0	1.0	Desencalante		40			
	0	0.3	Bisulfito de Sodio					
	0	0.2	Desengrasante		20			
Control: pH = 8.0 - 8.5 y corte con fenoltaleína= 100% incoloro								
Rendido	0	0.30	Rindente		30			
Control: pH = 7.5 - 8.5 y Prueba de Huella								
Drenar								
Lavado	0	200.0	Agua	TA	10			
Acondicionado	0	70.0	Agua	T.A				
	0	6.0	Cloruro de sodio		10			
Control: Checar densidad (4 - 5 °Be) °Be=								
		x	Acido Formico (1:5)		30			
		x	Acido Formico (1:5)		180			Equilibrio
Controles								
	pH: 4.2 - 4.7							
	Corte V. B.							
Pre-Curtido		2 - 6	Sintético de sustitución					
					120			
Curtido		*	Tanino de Acacia					Total Tanino de Acacia 15-25%
		1.0	Naftalen Sulfónico		30			
		*	Tanino de Acacia					
		0.5	Aciete Crudo		60			
		*	Tanino de Acacia					
		1.0	Aceite Sulfitado Sintético (1:4)					
		0.1	Fungicida		180			Por la noche 5 min. Rodando x 60 min. Estatico
Control								
	Corte Atravesado							
Fijación		50.0	Agua	T.A				
		0.5	Acido Formico					
		x	Acido Formico					
Control								
	pH: 3.5 - 3.7							
Embancado y reposado por 24 horas								

Formulación 1. Formula proceso Desencalado-Curtido

El proceso de lavado, desencalado y rendido serán procesos también convencionales sugiriendo el desencalado total del cuero y buenos lavados para eliminar la cal presente en forma de lodos y entre las fibras, el rendido se sugiere de mediana intensidad para apertura las fibras y el tanino pueda tener mejor difusión entre el cuero.

Para el acondicionado se sugiere unos grados menores en el Baume ya que no se bajara el pH como en los procesos de cromo y así evitar una deshidratación interfibrilar que pueda generar compacidad de fibras, posteriormente se pasará a la adición de ácido siendo el fórmico para evitar una baja drástica de pH y tener buen poder de penetración.

Con la adición del ácido llegaremos al primer factor del diseño de experimentos dando diferente porcentaje de uso ya que para llegar al nivel bajo utilizaremos un % más alto de ácido fórmico en comparación para el nivel alto, ya que el cuero después del desencalado generalmente tiene un pH alcalino por encima del 7. Para pH de 4.2 se utilizó 1.8 %, para pH de 4.45 se utilizó 1.55 % y para pH de 4.7 Se utilizó 1.4 %.

En la etapa de pre-curtido agregamos el segundo factor del diseño de experimentos siendo el sintético de sustitución la variable a aplicar en base al % de uso en el número de prueba a desarrollar, durante el proceso se observó una mejora en la llenura y sensación de curtido con un mayor porcentaje del Sintético, por lo cual también percibimos un color más blanco. Cabe mencionar que las características de este sintético son más acidas para establecer una mejor fijación del material en la superficie y genere una mejor penetración del tanino de acacia.

Posteriormente al pre curtido iniciamos con una primera parte de tanino de acacia y naftalenico para empezar con la penetración del vegetal, después de un tiempo agregamos la segunda adición de tanino de acacia con aceite tipo crudo para continuar con la penetración del tanino y la lubricación superficial con el aceite, por ultimo agregamos tanino de acacia junto con un aceite sulfitado para la lubricación interna de las fibras y evitar una resequedad por efecto natural del tanino, así como una adición de fungicida para prevenir la formación de hongos. Las cantidades fueron variadas conforme al número de prueba en el diseño de experimentos, siempre cumpliendo y dividiendo en partes iguales la utilización del vegetal, evitando agregar en una sola toma para impedir problemas de poca penetración. El tanino que se uso es Tanino de Acacia con Sulfitación de color claro.

Posteriormente al proceso de curtido con tanino de acacia y las diferentes variables con las que se trabajaron, Se deja reposar por un mínimo de 24 horas para que los taninos terminen por fijarse, depositarse entre las fibras y conseguir una unión con la molécula del colágeno y así alcancen una estabilidad.

EL proceso de escurrido se realizó en una máquina continua para que con una sola pasada se lograra uniformizar y bajar la humedad del cuero, también se disminuyó la presión para evitar una compactación de las fibras con el tanino.

El rebajado se realizó para un calibre 14-16 mm, ya que es una medida promedio para el cuero de empeine siendo de importancia el bajar las revoluciones del rodillo para no ejercer mucha fricción y se eleve la temperatura ocasionando algunas zonas con quemaduras de proteína así mismos evitar varios pases por la maquina ya que puede compactar las fibras con el tanino.

El residuo de raspa cabe mencionar que es libre de cromo por lo que puede tener otras aplicaciones o fungir como materia prima para otros usos, siendo un punto favorable a los procesos convencionales de raspado de cuero curtido con cromo.



Imagen 1.

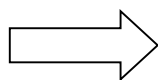



Imagen 2.

En la imagen 1 vemos el cuero curtido y en reposado antes de escurrir y en la imagen 2 vemos el cuero en el proceso de rebajado y la raspa.

Siguiendo con el proceso del cuero una vez terminado las operaciones mecánicas se procedió a realizar la siguiente formulación para el proceso de acabado en húmedo (engrase).

<div> FORMULA</div>								
Artículo	Desarrollo Vegetal MEM			Proceso	Acabado en humedo vegetal			
Fecha	2018			MP	Cuero vegetal raspado 1.4-1.6			
Hoja	1			Peso (g):	0			
Proceso	Cantidad Gramos	%	Producto	°c	Tiempo	pH		Observaciones
						Baño	Cuero	
Humectado	0	200.0	Agua	TA				
		2.0	Ácidos Organicos-Sec. De Hierro					
					40			
Drenar								
	0	100.0	Agua	TA				
	0	1.0	Aceite Parafina		20			
	0	3.0	Formiato de Sodio		60			
Control: pH = corte con Verde de bromocreso/=								
Drenar								
	0	50.0	Água	TA				
	0	5.0	Fenólico Líquido		30			
	0	2.0	Resina Melaminica					
	0	2.0	Tanino de Acacia modificado					
	0	2.0	Naftalen Sulfonico		45			
	0	3.0	Recurtiente Sintético		30			
	0	50.0	Agua	TA				
	0	0.7	Acido Formico		20			
Drenar								
Grasas	0	70.0	Agua	35°				
	0	2.0	Aceite Bisulfitado					
	0	2.0	Aceite Sulfatado					
	0	4.0	Cebo Modificado Sulfonado					
	0	2.0	Lanolina		60			
	0	0.7	Acido Formico (1:5)		20			
Control								
	pH: 3.5 - 3.7							
Embancado y reposado por 24 horas								

Formulación 2. Proceso de engrase

El proceso de acabado en húmedo se decidió hacer en separado a la curtición para obtener un mejor aprovechamiento de las sustancias grasas ya que por la característica de resequedad y compactación natural de la curtición al vegetal necesitamos tener una optimización y agotamiento efectivo, así como evitar una precipitación de los aceites por la presencia de sales derivadas de los taninos usados en la curtición, y un calibre más homogéneo para el producto final.

La formulación comienza con un lavado – humectado utilizando un agente para eliminar el óxido de hierro derivado de la máquina de rebajado, siendo este un punto importante para la correcta penetración de los materiales engrasantes y así como obtener un cuero más limpio y parejo de tono.

Posteriormente agregamos en baño nuevo un aceite parafina para aumentar las propiedades de resistencias físicas al cuero, así mismo se utiliza formiato de sodio principalmente para eliminar residuos resinificados por el uso de tanino en la curtición y el reposo del cuero antes de los proceso de escurrido- rebajado. Se realiza un control de pH de baño y cuero para garantizar un correcto funcionamiento de los agentes recurtientes y engrasantes.

En la siguiente etapa de la formulación de engrase utilizamos un fenólico líquido rodando primero, para a continuación agregar melamina, tanino modificado, naftalenico y recurtiente sintético buscando obtener un mejor relleno y cuerpo esponjoso en el cuero, mitigando la propiedad natural del cuero plano con la curtición vegetal. Finalmente agregamos ácido fórmico para terminar de fijar este paquete de recurtido.

Por último se realiza el proceso de engrase utilizando un aceite bisulfitado para tener una alta penetración y flexibilidad, aceite sulfatado con mediana penetración para que se termine por depositar entre la superficie y la parte interior, aceite cebo modificado para que proporcione buena propiedades de brocholeado y cuerpo, por ultimo un aceite tipo lanolina para que se deposite superficialmente y proporcione frescura y elasticidad en la capa flor.

Con el engrase podremos mejorar las propiedades físicas generales del cuero ya que estos imparten flexibilidad interfibrilar, lubricación en el cuero y frescura superficial. Al final del proceso se vuelve a usar ácido fórmico para terminar de fijar los materiales engrasantes utilizados. Cabe mencionar que la temperatura debe de ser menor a los 50°C durante el engrase esto para evitar una contracción del cuero.

Los procesos posteriores del engrase son el reposo de mínimo de 12 horas para certificar una buena fijación de materiales utilizados durante el acabado en húmedo. En este proceso no se utilizó colorante para poder determinar la coloración natural del tanino utilizado así como poder evaluar mejor las deficiencias visuales posibles de este proceso.

El secado para este proceso de curtición y teniendo como meta una aplicación de empeine será de importancia evitar altas temperaturas en las máquinas por ejemplo el uso de Máquina de vacío, Túnel de secado con temperatura, pasting y otros sistemas que utilicen placas o aire caliente.

Buscando cuidar las condiciones y las propiedades naturales de la curtición vegetal este proyecto se realizó bajo estas especificaciones de secado:

- Ecurrido – desvenado

Con esto abrimos las fibras para evitar arrugas y bajar la cantidad de humedad, el punto a considerar es que al igual que el escurrido la presión se debe de reducir para no compactar en exceso las fibras curtidas con vegetal.

- Colgado aéreo humedad de 14- 16 %

Después del proceso de escurrido – desvenado será colgar al aéreo para evitar cambios bruscos de temperatura y termine por regular entre las especificaciones buscadas. Imagen 3

- Ablandado 4-4-5

El ablandado será para descompactar las fibras que se unieron por el efecto de pérdida de húmeda así como el uso de la maquinaria, esto se debe de regular para no hacer un efecto negativo en el cuero de este proceso.

- Plancha en continuo espejo a 40°C – con baja presión de 20 kg/cm².

El planchado se especifica para darle presentación final al cuero.



Imagen 3. Secado aéreo (colgado) del cuero.

Capítol 4. Análisis de ensayos físicos

4.1. Toma de muestras

La toma de muestras y análisis de ensayos físicos se realizaron posteriormente a los Trabajos de Desarrollo de producto.

El método empleado en la toma de muestras para los ensayos físicos fue con base en la norma IUP 2. La imagen 4 muestra la zona en donde por norma es la sección más representativa del cuero para las pruebas físicas, así mismo se muestra en la imagen 5 las probetas cortadas y en proceso de acordonamiento para la realización de los análisis.



Imagen 4.



Imagen 5.

Los métodos para las pruebas de Tensión, desgarré y ruptura de flor son los siguientes:

VARIABLE DE RESPUESTA	MÉTODO DE PRUEBA
TENSIÓN	DIN EN ISO 3376
DESGARRE	DIN EN ISO 3377-1
RUPTURA DE FLOR	INTERNATIONAL METHOD

Tabla 4. Métodos para pruebas físicas.

Cabe mencionar que se tomó la temperatura de contracción (Anexo 3) siendo meramente informativo ya que esta prueba queda fuera del alcance de este proyecto.

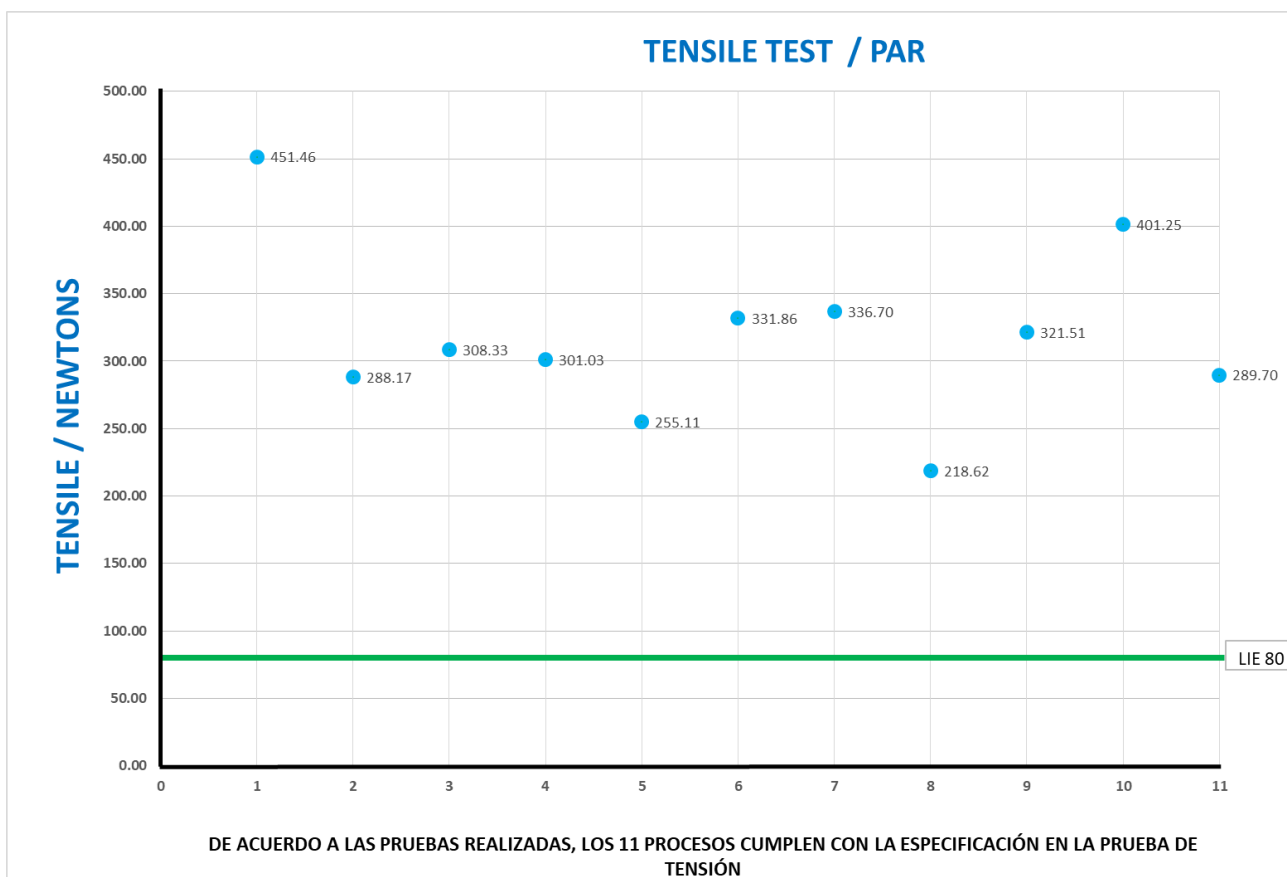
4.2. Resultados de pruebas físicas

4.2.1. Prueba Física de Tensión

El siguiente cuadro describe los parámetros y condiciones con los que se realizaron las pruebas de tensión.

Identificación de Material: Material ID	Prueba: Test:	Condición de prueba: Test Condition:	Método de Prueba: Test Method:	Requerimientos: Requirements:
Crust Beige	Tensile	100 mm/min	DIN EN ISO 3376	Average: ≥ 130 N Individual: ≥ 80 N

Los resultados de pruebas de tensión se muestran a continuación en la siguiente gráfica:



Grafica 1. Resultados de pruebas físicas de tensión.

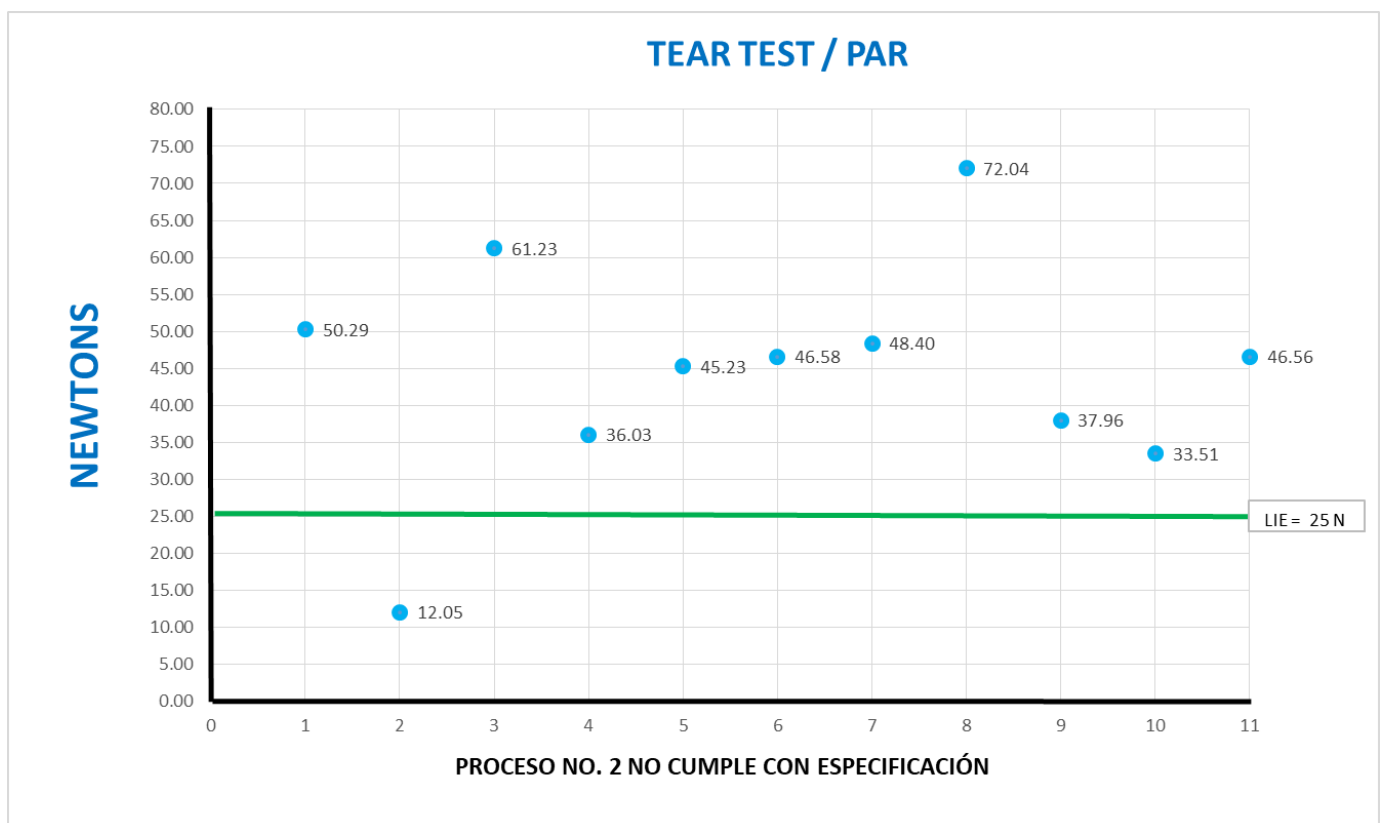
En la gráfica observamos que todos los desarrollos realizados obtuvieron un resultado satisfactorio ya que superan el límite mínimo de especificación, cabe destacar que el primer desarrollo obtuvo el mayor valor con 451.46 N y el menor fue de 218. 62 N. destacando esta prueba como cumplida en todos los aspectos. Por lo tanto podemos deducir que para pruebas físicas de tensión la curtición vegetal no exhibe un decremento de resultados.

4.2.2. Prueba Física de Desgarre

El siguiente cuadro describe los parámetros y condiciones con los que se realizaron las pruebas de desgarre.

Identificación de Material: Material ID	Prueba: Test:	Condición de prueba: Test Condition:	Método de Prueba: Test Method:	Requerimientos: Requirements:
Crust Beige	Tear	100 mm/min	DIN EN ISO 3377-1	≥ 25 N

Los resultados de pruebas de Desgarre se muestran a continuación en la siguiente gráfica:



Grafica 2. Resultados de pruebas físicas de desgarre.

En la gràfica observamos que de los 11 desarrollos realizados uno no cumple con el límite inferior de especificación de 25 N, siendo el desarrollo número 2 con un resultado de 12.05 N que no alcanza este valor, por lo tanto se descarta para aplicaciones de empeine. En el resto de las pruebas observamos que son satisfactorias siendo el desarrollo número 8 con mejor valor de 72.04 N.

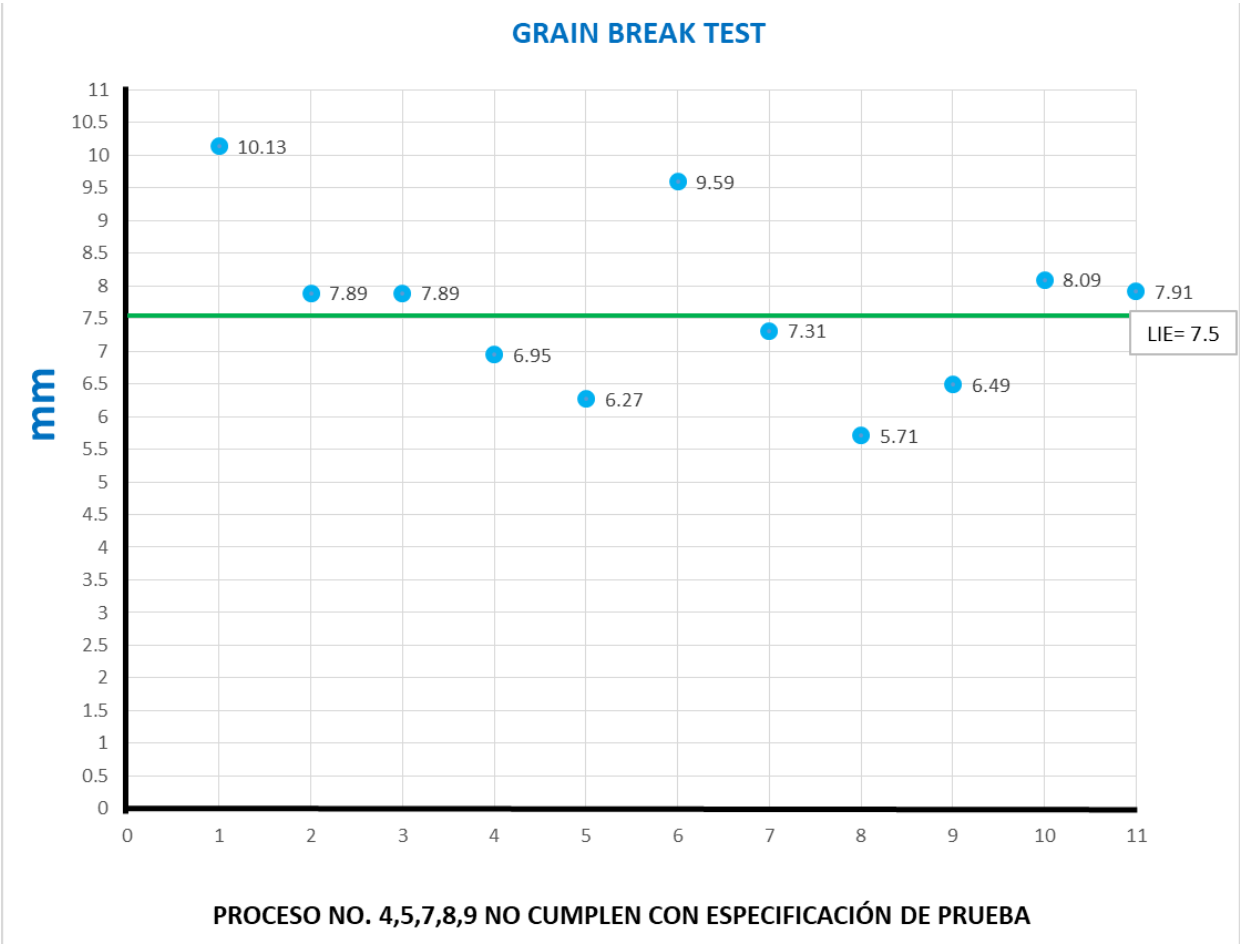
Podemos aportar que la curtición con extracto de acacia en general presenta buenas propiedades para cumplir la prueba de desgarre, pensando en que el tipo de curtición y la compactación de las fibras ayudan a tener un buen comportamiento frente a la prueba.

4.2.3. Prueba Física de Ruptura de flor

El siguiente cuadro describe los parámetros y condiciones con los que se realizaron las pruebas de Ruptura de flor.

Identificación de Material: Material ID	Prueba: Test:	Condición de prueba: Test Condition:	Método de Prueba: Test Method:	Requerimientos: Requirements:
Crust Beige	Grain Break	N/A	Internal Method	7.5 mm min.

Los resultados de pruebas de Ruptura de flor se muestran a continuación en la siguiente gráfica:



Grafica 3. Resultados de pruebas físicas de Ruptura de flor

La grafica muestra que los resultados para la ruptura de flor son los menos favorables de las tres pruebas física siendo el desarrollo 4 con valor de 6.95 mm, desarrollo 5 con valor de 6.27 mm, desarrollo 7 con valor de 7.31 mm, desarrollo 8 con valor de 5.71 mm, desarrollo 9 con valor de 6.49 mm, no cumplen con el límite inferior de especificación de 7.5 mm. La ruptura de flor es una prueba sumamente importante de cumplir ya que es en el proceso de montado en donde sufrirá este esfuerzo. Podemos concluir que estos procesos no cumplirán con la meta de su aplicación

El tipo de curtición vegetal afecta de manera natural a esta prueba ya que el tanino de acacia así como de otros vegetales tienen una tendencia a resecar el cuero en comparación a los procesos convencionales de cromo, por lo cual podemos mejorar el proceso de engrase principalmente para dejar una flor más flexible y lubricada, con esto reducir el índice de no cumplimiento en la especificación.

Podemos deducir que por la naturaleza de la curtición la prueba de ruptura de flor es la más complicada de cumplir para el cuero vegetal destinado al empeine, porque durante este estudio las menores resistencias son las que se presentan en la ruptura de flor y el cuero para empeine estará expuesto a deformación en el montado. Sin embargo, podemos realizar ajustes durante el engrase para lubricar de mejor manera la superficie del cuero y con esto alcanzar el mínimo requerimiento del parámetro.

Capítol 5. Anàlisi de resultats en proves subjctives

Se creó una homologación de criterios para la evaluación de las propiedades subjetivas del cuero como firmeza de flor, uniformidad de color, plenitud, grado de suavidad y tacto.

La siguiente tabla muestra que el número 1 es un pésimo resultado visto y el 5 es una excelente resultado visual, por lo tanto el número 3 es un resultado visual regular como lo muestra la siguiente tabla de criterios de evaluación.

CRITERIOS DE EVALUACIÓN	
1	PESIMO
2	MALO
3	REGULAR
4	BUENO
5	EXCELENTE

Tabla 5. Criterios de evaluación

En la siguiente tabla muestra el resultado de la evaluación que se realizó con el asesor del proyecto así como 2 invitados expertos en el área de cuero en crust, resultando la siguiente información concentrada.

PROCESO	CARACTERÍSTICAS				
	FIRMEZA DE FLOR	UNIFORMIDAD DE COLOR	PLENITUD	GRADO DE SUAVIDAD	TACTO
1	4	4	4	3	4
2	4	4	4	3	3
3	4	3	4	4	4
4	3	3	4	3	4
5	3	4	5	4	4
6	4	4	4	3	4
7	4	4	5	3	5
8	3	2	4	2	3
9	4	3	4	3	4
10	4	3	4	3	4
11	3	3	4	3	4

Tabla 6. Resultados de evaluación.

En la evaluación realizada obtuvimos para la firmeza de flor de regulares a buenos resultados siendo los más destacables los procesos 1, 2, 3, 6, 7, 9 y 10 ya que por naturaleza el curtido con vegetal proporciona buenas propiedades de firmeza principalmente por el relleno que añade el tanino de acacia.

La siguiente evaluación de uniformidad de color tuvo menos resultados positivos ya que en la prueba 8 se registró una medida de 2 (malo), destacando las pruebas 1, 2, 5, 6, 7 con 4 (Bueno), deducimos que el tanino al ser claro deja expuesto las manchas derivadas por problemas de ribera así como una mala difusión de los aceites engrasantes durante el acabado en húmedo. Valdría la pena en otro estudio teñir con colorantes para tener un punto de vista en comparación a estos resultados.

En la característica de plenitud evaluamos la superficie del cuero así como lo presentado en estética resultando de buenos a excelentes, siendo los más destacables con ponderación de 5 (excelente) los procesos 5 y 7, dando el resto con buen resultado (4), debido a estos valores se piensa que el curtido vegetal es muy tradicional y rustico agradable a la vista y al tacto siendo un muy buen proceso para los usos que se necesiten buena plenitud de cuero.

En la ponderación de grado de suavidad se tienen los valores más bajos ya que por la naturaleza de la curtición al vegetal la fibras se compactan generando dureza y rigidez, algo que podemos reducir durante el proceso de curtido, engrase y el maquinado en todos los procesos, sin embargo el resultado más bajo se encuentra en el proceso 8 con 2 (Malo), los mejores son los procesos 3 y 5 con 4 (Bueno), dejando el resto con 3 (Regular). Esto lo podemos mejorar principalmente en el proceso de acabado húmedo agregando aceite de más penetración para la lubricación de las fibras internas y poder tener una mayor flexibilidad.

Por ultimo tenemos la evaluación del tacto ya que ponderaremos la llenura y frescura del cuero a la mano, siendo un proceso muy subjetivo ya que cada persona puede que le guste cierto tacto como a otra no, por lo tanto se decide tomar como base un artículo tipo atanado básicamente con suavidad media, tacto de tubo, excelente finura de flor y buena plenitud de flor, para comparar y emitir la evaluación. Los resultados de la evaluación son muy favorables ya que el proceso que más destaca es el 7 con una nivel de 5 (Excelente) y solo dos procesos 2 y 8 con regular (3), para finalizar el resto con 4 (Bueno). Deducimos que al tener una buena llenura por parte de la curtición y aportaciones de propiedades en el acabado húmedo genera un buen tacto de los cueros con este proceso.

Capítol 6. Análisis de varianza

Se realizó un análisis de varianza para determinar la correlación entre los factores de los resultados del diseño de experimentos, dicho análisis se realizó por separado para las variables de respuesta.

En la siguiente tabla observamos el resultado general de las pruebas físicas de los 11 desarrollos, en este concentrado encontramos los diferentes niveles de los factores así como los resultados de las variables de respuesta.

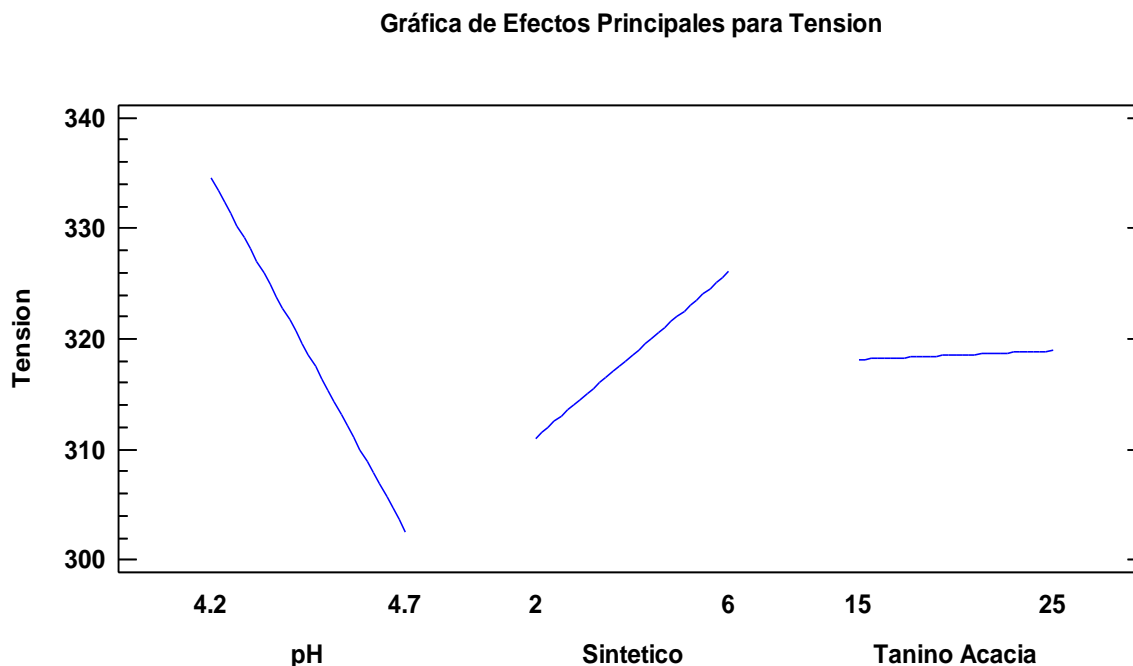
Diseño de Experimentos Acacia							
	BLOQUE	pH	Sintético	Tanino Acacia	Tensión	Desgarre	Ruptura de Flor
1	1	4.2	6.0	25.0	451.46	50.29	10.13
2	1	4.7	2.0	25.0	288.17	12.05	7.89
3	1	4.2	2.0	15.0	308.33	61.23	7.89
4	1	4.45	4.0	20.0	301.03	36.03	6.95
5	1	4.45	4.0	20.0	255.11	45.23	6.27
6	1	4.2	6.0	15.0	331.86	46.58	9.59
7	1	4.2	2.0	25.0	336.70	48.40	7.31
8	1	4.45	4.0	20.0	218.62	72.04	5.71
9	1	4.7	6.0	15.0	321.51	37.96	6.49
10	1	4.7	2.0	15.0	401.25	33.51	8.09
11	1	4.7	6.0	25.0	289.70	46.56	7.91

Tabla 7. Concentrado de resultados de pruebas físicas.

Los Resultados de las pruebas hechas en el laboratorio se cargaron al software Statgraphics con los factores del diseño de experimentos como lo muestra la tabla 7 para hacer un análisis estadístico de los datos y con esto establecer el análisis de varianza buscando obtener las mejores condiciones en los factores y las variables de respuestas tengan su punto máximo, sin tener que hacer muchas pruebas en el método “prueba y error “. Los niveles bajos y altos son para que el estudio estadístico y con los resultados de las pruebas hechas sea fácil, menos meticuloso y ahorrar tiempo y recursos en encontrar el punto máximo del resultado de la variable de respuesta.

6.1. Análisis de varianza para la tensión

La siguiente grafica muestra los efectos que ejercen los factores en los resultados de la tensión.



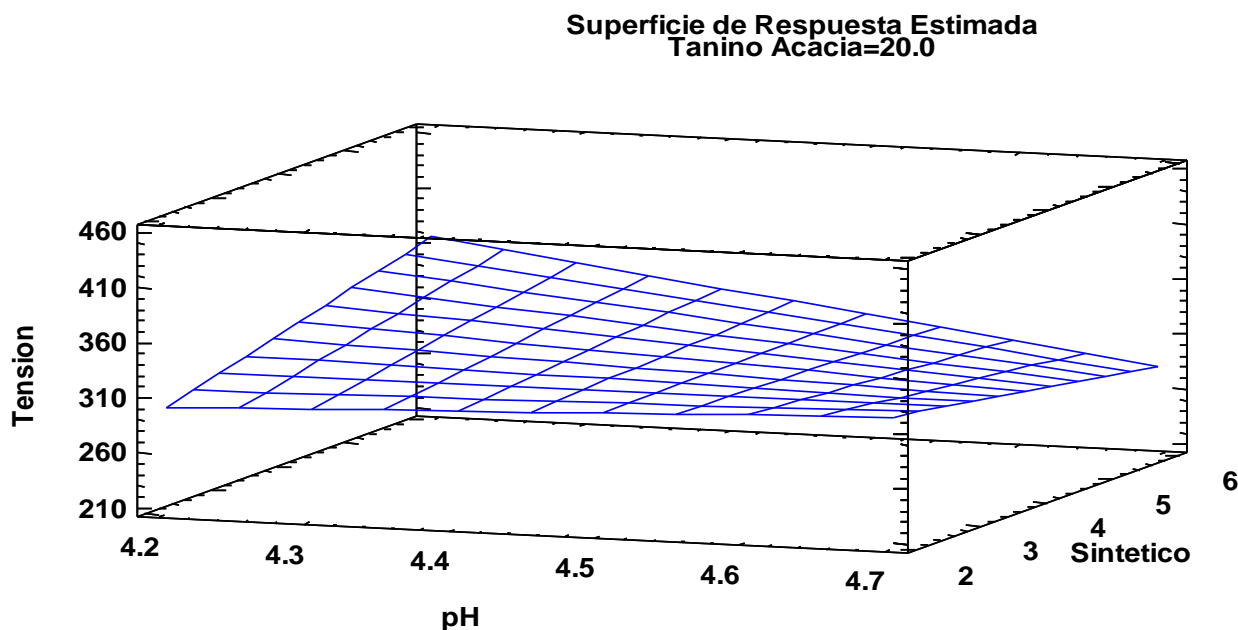
Gráfica 4. Efectos principales para Tensión

En la primera sección se encuentre el pH que esta graficado en el eje X iniciando con el nivel bajo y el nivel alto posteriormente, en el eje Y se encuentran graficados los Newton (N) que van de 300 a 340, interpretando que a menor pH el resultado tiene un mejor rendimiento en la prueba de tensión aumentando los N.

En la segunda sección de sintético esta graficado en el eje X con el nivel bajo de 2% y nivel alto de 6% por lo tanto en el eje Y los newton como lo descrito en el pH, la interpretación de esta sección es que con el mayor porcentaje de Sintético obtenemos el mayor valor de tensión en N.

En la tercera sección de tanino de acacia graficado en el eje X con el nivel bajo de 15% y alto de 25 %, al igual que los anteriores el eje Y están graficados los newton (N) viendo que con el mayor uso de tanino de acacia se ve un ligero incremento en las propiedades de tensión aunque no es mucha la diferencia como en los primeros 2 factores.

La siguiente grafica en 3D muestra el campo de aplicación y punto óptimo para mejorar la prueba de tensión con un valor medio del tercer factor.



Grafica 5. Superficie de respuesta estimada

En este grafico en 3D vemos en el eje X graficado el pH con nivel bajo de 4.2 y el nivel alto de 4.6, en el eje de las Y los newton de la tensión con el nivel mínimo de 210 y el nivel alto de 460, en el eje Z esta graficado el % de sintético donde el mínimo es de 2% y el alto 6% por ultimo tomando un promedio del tercer factor de tanino de acacia con el 20% ya que como vimos en la primera grafica es el que de los tres factores tiene menos influencia en el resultado de mejorar la tensión.

En el estudio de varianza para la prueba de tensión asumimos que para alcanzar el máximo valor de Newton el punto óptimo de los 3 factores serán pH de 4.2, 6% de sintético y por ultimo 25 % de tanino de acacia como lo muestra la siguiente tabla.

Optimizar Respuesta

Meta: maximizar Tensión

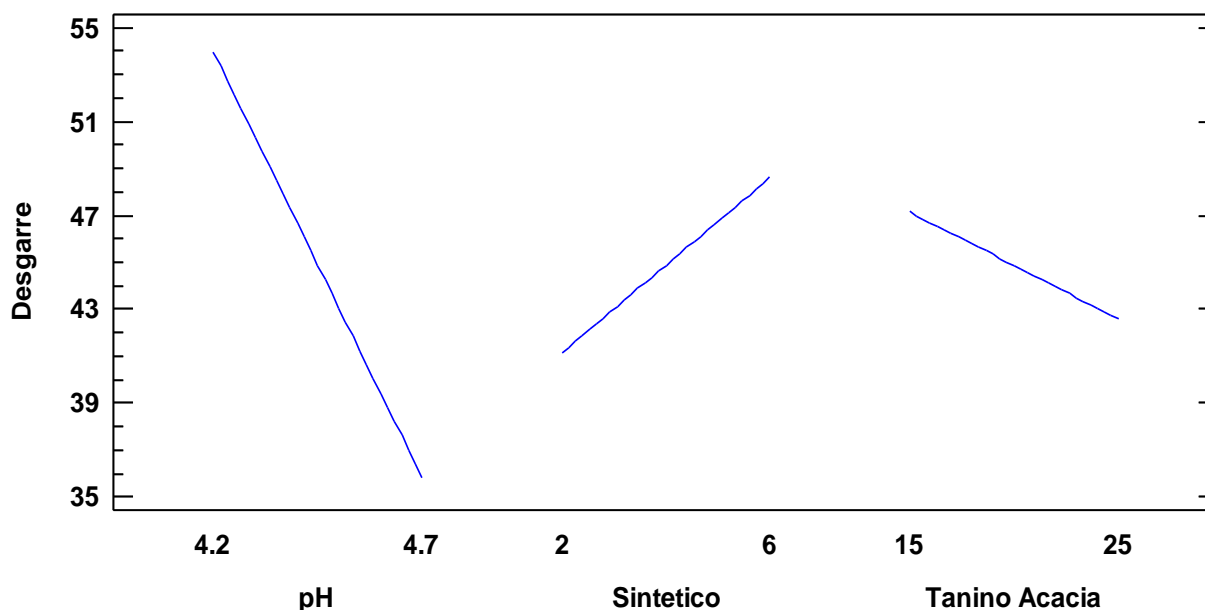
Valor óptimo = 427.698

Factor	Bajo	Alto	Óptimo
pH	4.2	4.7	4.2
Sintético	2.0	6.0	6.0
Tanino Acacia	15.0	25.0	25.0

6.2. Análisis de varianza para el Desgarro

La siguiente grafica muestra los efectos que ejercen los factores en los resultados del Desgarre.

Gráfica de Efectos Principales para Desgarre



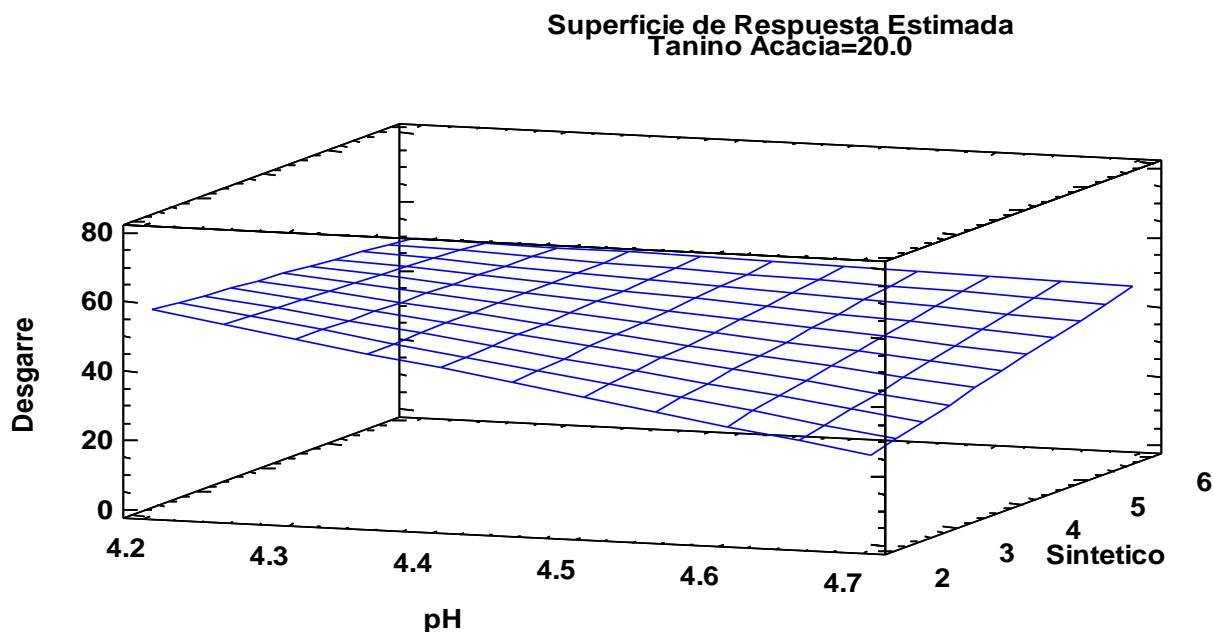
Grafica 6. Efectos principales para Desgarre.

En la primera sección se encuentre el pH que esta graficado en el eje X iniciando con el nivel bajo y el nivel alto posteriormente, en el eje Y se encuentran graficados los Newton (N) que van de 35 a 55, interpretando que a menor pH el resultado tiene un mejor rendimiento en la prueba de desgarre aumentando los N en una contundente diferencia.

En la segunda sección de sintético esta graficado en el eje X con el nivel bajo de 2% y nivel alto de 6% por lo tanto en el eje Y los newton como lo descrito en el pH, la interpretación de esta parte es que con el mayor porcentaje de Sintético obtenemos el mayor valor de desgarre con un máximo de 49 N.

En la tercera sección de tanino de acacia graficado en el eje X con el nivel bajo de 15% y alto de 25 %, al igual que los anteriores el eje Y están graficados los newton (N) viendo que con el menor uso de tanino de acacia se aprecia un incremento en las propiedades de desgarre marcando una diferencia considerable en comparación al primer análisis con la tensión.

La siguiente grafica en 3D muestra el campo de aplicación y punto óptimo para mejorar la prueba de tensión con un valor medio del tercer factor



Grafica 7. Superficie de respuesta estimada para desgarre

En este grafico en 3D vemos en el eje X graficado el pH con nivel bajo de 4.2 y el nivel alto de 4.6, en el eje de las Y los newton de la tensión con el nivel mínimo de 0 y el nivel alto de 80, en el eje Z esta graficado el % de sintético donde el mínimo es de 2% y el alto 6% por ultimo tomando un promedio del tercer factor de tanino de acacia con el 20%.

En el estudio de varianza para la prueba de Desgarre concluimos que para alcanzar el máximo valor de Newton en la prueba de desgarre el punto óptimo de los 3 factores serán pH de 4.2, 2% de sintético y por ultimo 15 % de tanino de acacia como lo muestra la siguiente tabla.

Optimizar Respuesta

Meta: maximizar Desgarre

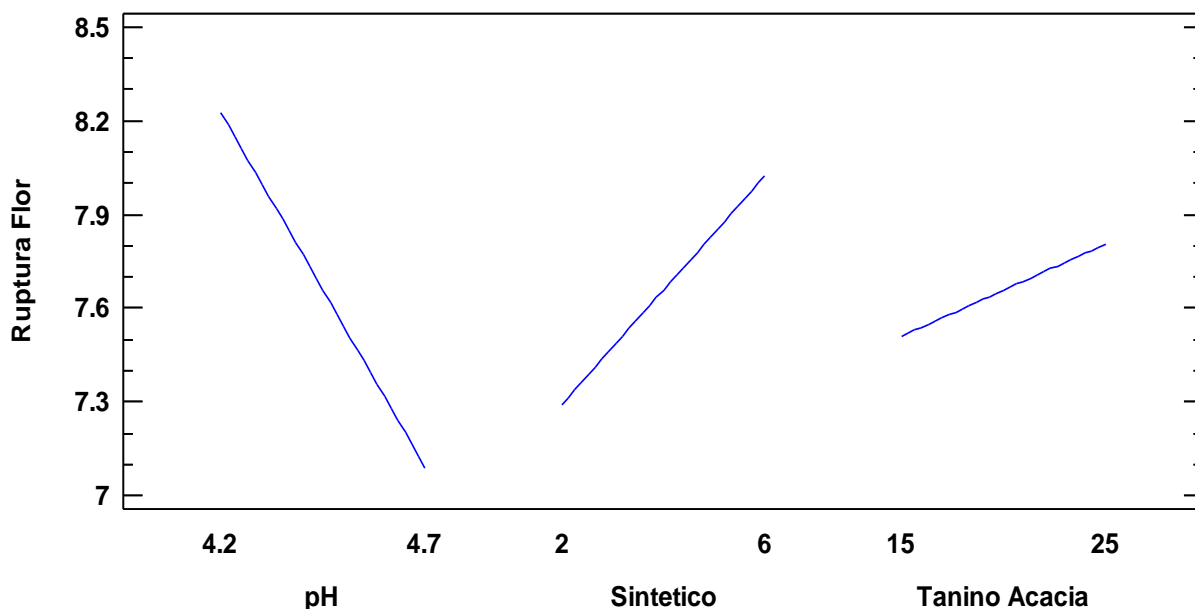
Valor óptimo = 65.7211

<i>Factor</i>	<i>Bajo</i>	<i>Alto</i>	<i>Óptimo</i>
pH	4.2	4.7	4.2
Sintetico	2.0	6.0	2.0
Tanino Acacia	15.0	25.0	15.0

6.3. Análisis de varianza para Ruptura de Flor

La siguiente grafica muestra los efectos que ejercen los factores en los resultados de la Ruptura de flor.

Gráfica de Efectos Principales para Ruptura Flor



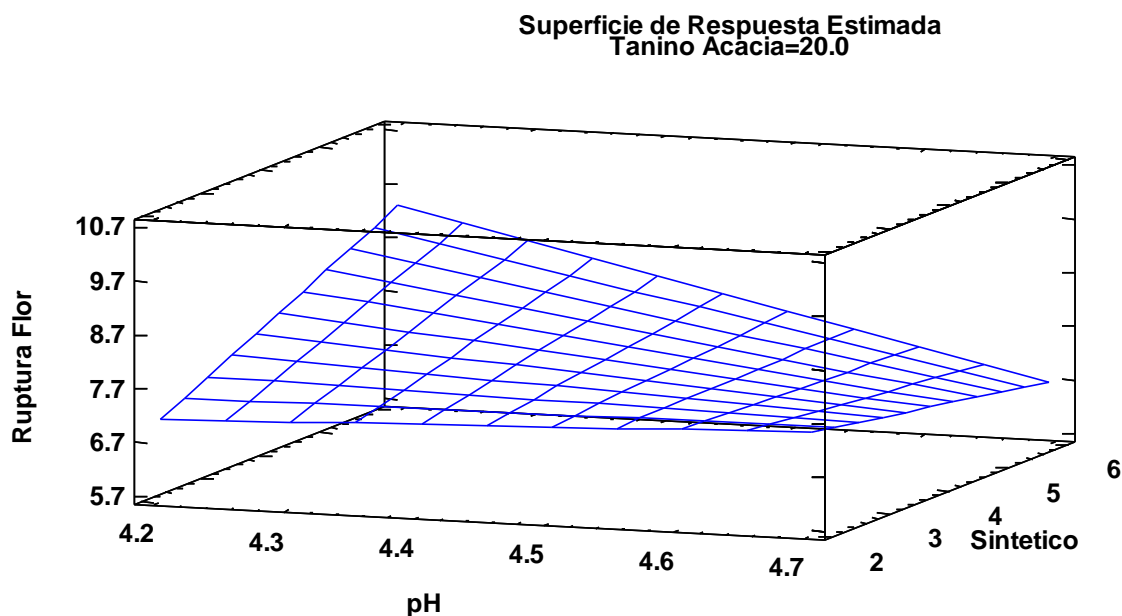
Grafica 8. Efectos principales para Ruptura de flor.

En la primera sección se encuentre el pH que esta graficado en el eje X iniciando con el nivel bajo y el nivel alto posteriormente, en el eje Y se encuentran graficados los milímetros (mm) que van de 7.0 a 8.5, interpretando que a menor pH el resultado tiene un mejor rendimiento en la prueba de ruptura de flor aumentando los mm en una máxima de 8.25 mm con pH de 4.2.

En la segunda sección de sintético esta graficado en el eje X con el nivel bajo de 2% y nivel alto de 6% por lo tanto en el eje Y los milímetros como lo descrito en el pH, la interpretación de esta parte es que con el mayor porcentaje de Sintético obtenemos el mayor valor de ruptura de flor con 8.0 milímetros.

En la tercera sección de tanino de acacia graficado en el eje X con el nivel bajo de 15% y alto de 25 %, al igual que los anteriores el eje Y están graficados los milímetros viendo que con el mayor uso de tanino de acacia se aprecia un incremento en las propiedades de ruptura de flor con 7.8 mm aunque sabemos que por propiedades del tanino vegetal esta es una de las pruebas que resultan más bajas.

La siguiente grafica en 3D muestra el campo de aplicación y punto óptimo para mejorar la prueba de tensión con un valor medio del tercer facto



Grafica 9. Superficie de respuesta estimada para Ruptura de flor

En este grafico en 3D vemos en el eje X graficado el pH con nivel bajo de 4.2 y el nivel alto de 4.6, en el eje de las Y los milímetros para la ruptura de flor con el nivel mínimo de 5.7 y el nivel alto de 10.7, en el eje Z esta graficado el % de sintético donde el mínimo es de 2% y el alto 6% por ultimo tomando un promedio del tercer factor de tanino de acacia con el 20% como factor constante.

En el estudio de varianza para la prueba de Ruptura de flor concluimos que para alcanzar el máximo valor de milímetros en la prueba de Ruptura de flor el punto óptimo de los 3 factores serán pH de 4.2, 6% de sintético y por ultimo 25 % de tanino de acacia como lo muestra la siguiente tabla.

Optimizar Respuesta

Meta: maximizar Ruptura Flor

Valor óptimo = 9.68727

<i>Factor</i>	<i>Bajo</i>	<i>Alto</i>	<i>Óptimo</i>
pH	4.2	4.7	4.2
Sintetico	2.0	6.0	6.0
Tanino Acacia	15.0	25.0	25.0

Conclusiones

De acuerdo a los resultados obtenidos de los análisis de las pruebas físicas y atributos propios del cuero para calzado (Pruebas subjetivas) determino que en general fue satisfactorio el resultado destacando los siguientes procesos:

- De todas las pruebas realizadas los procesos 10 y 11 cumplen satisfactoriamente todas las pruebas físicas pero en pruebas subjetivas la valoración de la firmeza de flor y uniformidad de color resultaron deficientes en el criterio del artículo.
- Proceso 1 cumple con las propiedades físicas: Tensión (451.46 N), Desgarre (50.29) y Ruptura de flor (10.13 mm), Además de cumplir satisfactoriamente todas las pruebas subjetivas: Firmeza de flor (Buena), Uniformidad del color (Buena), Plenitud (Buena), Grado de suavidad (Regular), Tacto (Bueno), siendo uno de los 2 más satisfactorios dentro del grupo y análisis.
- Proceso 6 cumple con las propiedades físicas: Tensión (331.86 N), Desgarre (46.58) y Ruptura de flor (9.59 mm), Además de cumplir satisfactoriamente todas las pruebas subjetivas: Firmeza de flor (Buena), Uniformidad del color (Buena), Plenitud (Buena), Grado de suavidad (Regular), Tacto (Bueno), siendo uno de los 2 más satisfactorios dentro del grupo y análisis.

Por lo mencionado anteriormente podemos decir que el proceso de curtido vegetal con acacia en las condiciones de proceso descritas (pH= 4.2, 6 % de sintético y 25 % de Tanino de Acacia), (pH= 4.2, 6 % de sintético y 15 % de Tanino de Acacia), y con el proceso de acabado en húmedo realizado es viable para calzado de empeine ya que cumple con las propiedades físicas y con los atributos propios del cuero para calzado.

Agradecimientos

Quiero agradecer primero a DIOS y a mi familia por su apoyo incondicional en todo el trayecto y por permitirme lograr una meta más en mi vida.

Agradezco a la empresa INTERCO, S.A. Por su apoyo en todos los sentidos, facilidades pero sobre todo la confianza y la oportunidad brindada dentro de la empresa en especial al Lic. Claudio Nassau, Ing. Eduardo Rodríguez Delgado y Lic. Verónica Aguayo.

También quiero agradecer a todo el personal docente e institución de CIATEC por el apoyo, en especial al Mtro. Walter Valeriano Acevey por su apoyo y asesoría a lo largo de este proyecto, y a toda la institución de UdL en especial al Dr. Felip Combalia por su asesoría y apoyo en este proyecto.

Bibliografia

1. Anna Bacardit y Lluís Olle. *Diseño de experimentos en ingeniería del cuero*. Igualada, España: Generalitat. (2000).
2. Anna Bacardit y Lluís Olle. *El acabado del cuero*. Igualada, España: Generalitat. (2000).
3. Bhaegavi, N., Jayakumar G., Sreeram K., Raghava Rav J., & Unni Nair B. “Towards Sustainable Leather Production: Vegetable Tanning in Non-aqueous Medium” *The Journal Of the American Leather Chemists Association*, CX, No 4, 97-124. (2015, Abril).
4. Brown, E., Taylor, M., & Bumanlag L. “Powdered Hide Model For Vegetable Tanning II: Hydrolyzable Tannin” *The Journal Of the American Leather Chemists Association*, Cx. No. 1, p. 19. (2015, Junio).
5. Jaume Soler i Solé. *Procesos de Curtidos*. Igualada, España: Generalitat. (2000).
6. Joaquim Font. *Análisis y ensayos en la industria del curtido*. Igualada, España: Generalitat. (2000).
7. Josep Maria Morera i Prat. *Química Técnica de Curtición*. Igualada, España: Generalitat. (2000).
8. Vocabulario científico – técnico. España.

Anexos

Listado de anexos:

Anexo 1. Hoja Técnica de Fenólico	página 41.
Anexo 2. Hoja Técnica de Tanino de Acacia.....	página 42.
Anexo 3. Hoja Técnica de Ácido Fórmico.....	página 43.
Anexo 4. Tabla de resultados de temperatura de contracción en los desarrollos.....	página 44.

Annex 1. Hoja técnica de fenólico

Setasyn SAP

Recurtiente Sintético Ácido de base
Dihidroxidifenilsulfona



ESPECIFICACIONES

Aspecto Físico	Concentración
Polvo blanco a beige	93% (mín)
pH (sol. 1/10)	
2,5 - 3,2	

PROPIEDADES

Setasyn SAP es un recurtiente ácido de base dihidroxidifenilsulfona, indicado para el recurtido de todo tipo de cueros. Setasyn SAP proporciona cueros con flor firme, buena solidez a la luz y es altamente recomendado para cueros blancos donde se busca buen blanqueo. Setasyn SAP posee óptima propiedad de teñido, generando un color limpio y muy parejo. En el precurtido de cueros vegetales facilita la penetración de los extractos curtientes. Setasyn SAP puede ser usado también al final del curtido vegetal, para blanquear los cueros y aumentar la fijación de los taninos.

APLICACIÓN

Setasyn SAP puede ser utilizado con cualquier otro recurtiente. Para el precurtido puede ser usado en el baño de pickle. Setasyn SAP es recomendado en las siguientes ofertas:

- *Recurtido: 3 - 6 % sobre el peso raspado.
- *Recurtido de cueros blancos: 5 - 10% sobre el peso raspado.
- *Precurtido: 2 - 4% sobre peso encalado, en el pickle.
- *Fijación del curtido vegetal: 1 – 3% sobre peso encalado.

EMBALAJE

Bolsas de polietileno de peso neto de 25Kg, en pallets (tarimas) de 1100Kg.

ALMACENAJE

Almacenar en ambiente protegido de la humedad y la luz solar.

PLAZO DE CADUCIDAD

Vigencia por un periodo de 1 año, si es mantenido en su empaque original.



Annex 2. Hoja técnica de tanino de acacia

Seta Sun

Extracto de Acacia
de uso universal



ESPECIFICACIONES

Tanantes		Insolubles	
72,5% (mín)*		1,0% (máx)*	
No tanantes	Humedad	Hierro	
26,5 (máx)*	7,0% (máx)	80 ppm (máx)	
pH (solución a un 0,6%p/v)		Color	
4,3 - 4,7		Amarillo 1.3 – 2.5** y Rojo 0.7 – 1.2**	

(*) Tanantes, no tanantes e insolubles son expresos en la base seca, por el Método de Filtro.

(**) Color resultante de la lectura automática a través de colorímetro Lovibond Modelo PFX 505, con célula óptica de 10mm y solución a un 0,6% (p/v).

PROPIEDADES

Extracto de acacia de uso universal. Seta Sun es indicado para el curtido y recurtido de cueros vegetales y al cromo. En el curtido vegetal, permite un proceso rápido y de óptima penetración, resultando en un artículo final de color claro. En el recurtido de cueros wet-blue, proporciona buen llenado y excelente firmeza de flor con excelentes propiedades de pulido y grabado. Seta Sun puede utilizarse en cualquier formulación y sistema (pilas, paletos y tambores). Seta Sun está libre de PCP y sus derivados.

APLICACIÓN

Como curtiente único para suelas, recomendamos utilizar del 40 al 50% sobre el peso tripa y en el caso de cueros 100% al vegetal y suelas ligeras, utilizar del 25 al 35%. En el recurtido de cuero wet-blue recomendamos utilizar entre un 5 y un 25% sobre el peso raspado.

EMBALAJE

Bolsas de polietileno de peso neto de 25Kg, en pallets (tarimas) de 1000Kg.

ALMACENAJE

Almacenar en ambiente protegido de la humedad y la luz solar.

PLAZO DE CADUCIDAD

Válido mínimo 1 año, mientras se mantenga en el empaque original.

Annex 3. Hoja técnica de ácido fórmico

FICHA TÉCNICA ACIDO FÓRMICO

IDENTIFICACIÓN DEL PRODUCTO

Nombre Químico	Acido Fórmico
Formula Química	HCOOH
Peso molecular	46.03
Sinónimos	Ácido hidrógeno carboxílico Ácido metanoico, ácido formílico

DESCRIPCIÓN

Líquido claro, olor picante penetrante.

Comercialmente en concentraciones del 85%, 90% y 95%.

Soluble en agua, alcohol y éter.

ESPECIFICACIONES TÉCNICAS

Pureza como acido fórmico	85% mín.
Sulfatos (como SO ₄)	50 ppm máx.
Hierro (Fe)	5 ppm máx.
Material no volátil	50 ppm máx.
Color	10 APHA máx.
Cloruros	20 ppm máx.
Perdidas por ignición	20 ppm máx.
pH (10 gr/L 20 °C)	2.2

PROPIEDADES

Aspecto físico	Líquido
Color	Incoloro
Olor	Picante
Punto de solidificación	- 13 ° C
Punto de ebullición	107.3° C
Punto de fusión	8.6°C

Annex 4. Tabla de resultados de temperatura de contracción en los desarrollos

TABLA DE RESULTADOS PARA LA TEMPERATURA DE CONTRACCIÓN	
Proceso	Temperatura
1	77°C
2	78°C
3	77°C
4	80°C
5	79°C
6	79°C
7	78°C
8	78°C
9	77°C
10	77°C
11	79°C